

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110154

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

H01M 4/26

H01M 4/32

(21)Application number : 2000-298086

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : TANIGAWA FUTOSHI
NAKAMURA YASUSHI
DANSUI YOSHITAKA
YUASA KOJI

(30)Priority

Priority number : 2000215087
2000221772Priority date : 14.07.2000
24.07.2000Priority country : JP
JP**(54) MANUFACTURING METHOD OF POSITIVE POLE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide positive pole active material by which the discharge reserved capacity of a negative pole can be made adequate truly in an alkaline battery.

SOLUTION: It is the manufacturing method of the positive pole active material for an alkaline battery which comprises a first process for oxidizing material powder consisting of cobalt hydroxide and nickel hydroxide solid solution to oxidize the cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide, and a second process for further oxidizing the powder obtained in the first process to oxidize the nickel hydroxide solid solution to nickel oxyhydroxide solid solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3558590

[Date of registration] 28.05.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110154

(P2002-110154A)

(43) 公開日 平成14年 4 月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 5 0
4/26		4/26	E
4/32		4/32	

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-298086 (P2000-298086)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成12年 9 月29日 (2000. 9. 29)	(72) 発明者	谷川 太志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-215087 (P2000-215087)	(72) 発明者	中村 靖志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平成12年 7 月14日 (2000. 7. 14)	(74) 代理人	100072431 弁理士 石井 和郎
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-221772 (P2000-221772)		
(32) 優先日	平成12年 7 月24日 (2000. 7. 24)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池において、負極の放電リザーブ量を真に適正化することができる正極活物質を提供する。

【解決手段】 水酸化コバルトおよび水酸化ニッケル固溶体からなる原料粉末に酸化処理を施し、前記水酸化コバルトをオキシ水酸化コバルトに酸化する第1の工程、および第1の工程で得られた粉末にさらに酸化処理を施し、前記水酸化ニッケル固溶体をオキシ水酸化ニッケル固溶体に酸化する第2の工程を有するアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化コバルトおよび水酸化ニッケル固溶体からなる原料粉末に酸化処理を施し、前記水酸化コバルトをオキシ水酸化コバルトに酸化する第1の工程、および第1の工程で得られた粉末にさらに酸化処理を施し、前記水酸化ニッケル固溶体をオキシ水酸化ニッケル固溶体に酸化する第2の工程を有するアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 前記原料粉末が、表面に水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末であり、第1の工程における酸化処理が、アルカリ水溶液を含んだ前記原料粉末を攪拌しながら酸素雰囲気中で加熱および乾燥する工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合する工程である請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 前記原料粉末が、水酸化ニッケル固溶体粉末および水酸化コバルト粉末からなる混合物であり、第1の工程における酸化処理が、アルカリ水溶液を含んだ前記原料粉末を攪拌しながら酸素雰囲気中で加熱および乾燥する工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合する工程である請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 第1の工程において、原料粉末の水酸化コバルト部分をコバルトの酸化数が3より大きくなるまで酸化し、第2の工程において、第1の工程で得られた粉末の水酸化ニッケル固溶体部分をニッケルの酸化数が2.1以上2.2未満になるまで酸化する請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 第1の工程において、前記アルカリ水溶液が、1N以上の規定度を有し、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムよりなる群から選択された少なくとも1種を含有する水溶液である請求項2または3記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 第2の工程において、前記アルカリ水溶液が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムよりなる群から選択された少なくとも1種を含有する水溶液である請求項2または3記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記原料粉末が、表面にβ型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末であり、第1の工程における酸化処理が、前記原料粉末を加熱空気を用いて80～160℃に加熱することによって、表面に低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を30～80℃の1N以上の規定度を有するアルカリ水溶液中に分散さ

せ、その分散液に酸化剤を混合することによって、表面に高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程である請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記原料粉末が、表面にβ型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末であり、第1の工程における酸化処理が、前記原料粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合することによって、表面に低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を30～80℃の1N以上の規定度を有するアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合することによって、表面に高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程である請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数が2より大きく3以下であり、高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数が3より大きい請求項7または8記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 第2の工程において、前記アルカリ水溶液が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムよりなる群から選択された少なくとも1種を含有する水溶液である請求項7または8記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 表面にα型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末をpHが10以下で25～80℃のアルカリ水溶液中に分散させ、酸化剤を混合して酸化することにより、表面にオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末からなる正極活物質を得る工程を有するアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 前記原料粉末の水酸化ニッケル固溶体部分が、Co、Zn、Cd、Ca、Sr、Mg、MnおよびAlよりなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有する請求項1または11記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の多くには、二次電池が搭載されている。そして、従来以上に高容量の二次電池が望まれている。そこで、アルカリ蓄電池の分野では、高容量の電池を得るために、以下のような正極の改良が行われてきた。

【0003】アルカリ蓄電池用正極には、焼結型正極と

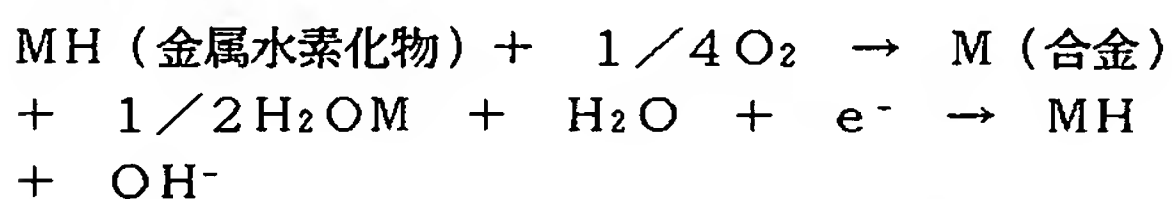
ペースト型正極がある。焼結型正極は、孔径約 $10\mu\text{m}$ の細孔を有する基板からなる。この基板は、ニッケル粉末を焼結して得られ、80%程度の小さい多孔度を有する。従って、この基板に充填される活物質の量は少ない。一方、ペースト型正極は、3次元に連なった孔径約 $500\mu\text{m}$ の細孔を有する基板からなる。この基板は、95%程度の大きい多孔度を有する。従って、この基板に充填される活物質の量は比較的多い。すなわち、ペースト型正極は高容量である。

【0004】しかし、ペースト型正極の活物質である水酸化ニッケルの導電性は、ニッケルの酸化数が大きいと高く、酸化数が小さいと低い。そのため、充電時の水酸化ニッケルの酸化反応は円滑に行えるが、放電時の還元反応は、末期でその導電性が低下するため円滑に行えず、放電が不充分となる。そこで、コバルト化合物等の導電剤を活物質に添加することによって正極内部の導電性を高め、十分に放電できるようにしている。

【0005】例えば水酸化コバルトを活物質に添加した場合、電池製造後の初回充電により、活物質である水酸化ニッケルの表面に導電性を有するオキシ水酸化コバルトが析出し、良好な導電ネットワークが形成される（特開昭61-74261号公報）。オキシ水酸化コバルトは、使用される電池の通常の電圧範囲では安定であり、導電ネットワークが維持される。

【0006】ところで、アルカリ蓄電池の負極は、正極より容量が大きくなるように作られている。正極満充電時に未充電状態にある負極容量分を充電リザーブといい、正極が放電し終わったときに充電状態にある負極容量分を放電リザーブという。

【0007】電池を過充電したとき、正極では、 $\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 + \text{e}^-$ で示される反応が起こり、酸素が発生する。この酸素は、既に負極に吸蔵されている水素と反応して、以下のように消費される。



また、この充電末期において負極の水素吸蔵合金は水素を吸蔵しにくくなっているため、充電リザーブとして水素を吸蔵していない合金を存在させ、水素の発生を抑制している。これらにより、電池の密閉が可能となる。

【0008】ここで、活物質である水酸化ニッケルに導電剤として水酸化コバルトを添加した一般的なペースト型ニッケル正極を用いた場合の放電リザーブについて述べる。この正極を有する電池の初回充電において、水酸化コバルトはオキシ水酸化コバルトになる。このとき負極に貯えられる電気量は、放電リザーブの一部となる。水酸化ニッケルの容量は 289mAh/g であり、水酸化コバルトの容量は 288mAh/g である。したがって、水酸化ニッケル量の10重量%の水酸化コバルトを

用いた場合、正極容量の約1割の放電リザーブが得られる。

【0009】また、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数は、初期には2であるが、電池の充電によって約3.2になり、水酸化ニッケルはオキシ水酸化ニッケルになる。しかし、電池の放電は、ニッケルの酸化数が約2.2になると終了する。従って、未放電状態のオキシ水酸化ニッケルが残り、正極容量の約2割の放電リザーブが得られる。結局、ニッケル水素蓄電池は、正極容量の約3割の放電リザーブを有している。

【0010】しかし、放電リザーブの適正量は、多くても正極容量の約1割なので、約2割が過剰である。言い換えると、従来の電池は、正極容量の約2割に相当する充放電に寄与しない水素吸蔵合金を搭載している。したがって、放電リザーブの量を適正な量に制御することにより、高価な水素吸蔵合金の使用量が減り、低コストでエネルギー密度の高い電池を得ることが可能になる。

【0011】かかる観点から、特開昭60-254564号公報の電池の正極は、水酸化ニッケル、コバルトおよびコバルトの酸化に必要なオキシ水酸化ニッケルを含んでいる。この電池は、コバルトの酸化に伴う放電リザーブを削減できる。また、特開平4-26058号公報および特開平8-148145号公報の電池の正極は、オキシ水酸化コバルトを表面に有する水酸化ニッケル粉末を含んでいる。

【0012】特開平11-219701号公報の電池は、従来の電池のうちでは、放電リザーブの削減を最も効果的に達成するように見える。この電池の正極は、表面にオキシ水酸化コバルトを有するニッケル粉末である第1の活物質、および表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル粉末である第2の活物質を含んでいる。また、第1の活物質と第2の活物質の重量比率は、(90:10)~(60:40)である。また、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル粉末を得る方法も幾つか開示されている（特開平10-74512号公報、特開平11-329425号公報）。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平11-219701号公報の電池の正極は、第2の活物質のオキシ水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が規定されていない。負極の放電リザーブ量は、第1の活物質と第2の活物質の重量比率および第2の活物質のオキシ水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数に依存するので、特開平11-219701号公報の電池においては、放電リザーブの量が不明であると言える。また、原料粉末の水酸化コバルト部分および水酸化ニッケル部分を任意の酸化状態に酸化し得る正極活物質の製造方法の開示も見られない。

【0014】また、従来、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル粉末は、アルカリ水溶液中に表

面に水酸化コバルトを有するニッケル粉末を分散させて製造される。しかし、アルカリ水溶液のアルカリ濃度が高いと、原料粉末の水酸化コバルトがアルカリ水溶液中に溶解したり、再析出したりする。また、原料粉末の水酸化コバルト部分に急激な構造変化が起こり、原料粉末からコバルト化合物の一部が遊離する。これら遊離したコバルト化合物は、極めて微細であり、反応槽内壁に付着する。このため、活物質中におけるコバルト量が変動する。一方、アルカリ水溶液のアルカリ濃度が低いと、特に低温において、水酸化コバルト部分の酸化はコバルトの酸化数が3をこえるまで進行しない。そして、導電性の低い低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトが生成する。このような活物質を用いると、電池容量が低くなる。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、水酸化コバルトおよび水酸化ニッケル固溶体（Niを主体とする複数金属の水酸化物）からなる原料粉末に酸化処理を施し、前記水酸化コバルトをオキシ水酸化コバルトに酸化する第1の工程、および第1の工程で得られた粉末にさらに酸化処理を施し、前記水酸化ニッケル固溶体をオキシ水酸化ニッケル固溶体（Niを主体とする複数金属のオキシ水酸化物）に酸化する第2の工程を有するアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法に関する。

【0016】本発明は、また、前記原料粉末が、表面に水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末であり、第1の工程における酸化処理が、アルカリ水溶液を含んだ前記原料粉末を攪拌しながら酸素雰囲気中で加熱および乾燥する工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合する工程である方法に関する。

【0017】本発明は、また、前記原料粉末が、水酸化ニッケル固溶体粉末および水酸化コバルト粉末からなる混合物であり、第1の工程における酸化処理が、アルカリ水溶液を含んだ前記原料粉末を攪拌しながら酸素雰囲気中で加熱および乾燥する工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合する工程である方法に関する。

【0018】前記第1の工程では、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を得ることができる。また、前記第2の工程では、表面にオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末からなる正極活物質を得ることができる。

【0019】ここで、水酸化ニッケル固溶体粉末またはオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末が表面に水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コバルトを有する状態には、水酸化ニッケル固溶体粉末またはオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末の表面に、水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コ

バルトが付着または析出している状態などを含む。

【0020】前記方法の第1の工程において、原料粉末の水酸化コバルト部分をコバルトの酸化数が3より大きくなるまで酸化し、第2の工程においては、第1の工程で得られた粉末の水酸化ニッケル固溶体部分をニッケルの酸化数が2.1以上2.2未満になるまで酸化すると、放電リザーブを適正な量にすることができる活物質としてそのまま用いることができる。

【0021】本発明は、また、前記原料粉末が、表面にβ型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末であり、第1の工程における酸化処理が、前記原料粉末を加熱空気を用いて80～160℃に加熱することによって、表面に低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を30～80℃の1N以上の規定度を有するアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合することによって、表面に高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程である方法に関する。

【0022】本発明は、また、前記原料粉末が、表面にβ型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末であり、第1の工程における酸化処理が、前記原料粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合することによって、表面に低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程であり、第2の工程における酸化処理が、第1の工程で得られた粉末を30～80℃の1N以上の規定度を有するアルカリ水溶液中に分散させ、その分散液に酸化剤を混合することによって、表面に高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末を得る工程である方法に関する。

【0023】前記方法において、低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数は2より大きく3以下であることが好ましく、高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトのコバルトの酸化数は3より大きいことが好ましい。また、低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトの圧粉体導電率は、例えば $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 程度であり、高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトの圧粉体導電率は、それを超える値、例えば $10^{-2} \sim 1.0 \text{ S/cm}$ 程度であることが好ましい。

【0024】本発明は、また、表面にα型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末をpHが10以下で25～80℃のアルカリ水溶液中に分散させ、酸化剤を混合して酸化することにより、表面にオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末からなる正極活物質を得る工程を有するアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法に関する。

【0025】

【発明の実施の形態】実施の形態1

(i) 原料粉末

本実施の形態では、表面に水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を原料粉末とする場合について説明する。前記原料粉末は、一般に市販されている。この粉末の平均粒径は、通常5〜20 μ mである。この粉末は、例えば以下のようにして得られる。まず、水酸化ニッケル固溶体粉末をアルカリ水溶液中に分散させる。次いで、粉末を含むアルカリ水溶液中にアンモニア水溶液または硫酸アンモニウム水溶液とともに硫酸コバルト水溶液を添加し、この際、pHを一定に制御するために、アルカリ水溶液を同時に滴下する。この方法は、中和晶析法という。

【0026】水酸化ニッケル固溶体粉末は、体積変化を起こしにくい正極活物質を得るためには、Co、Zn、Cd、Ca、Sr、Mg、MnおよびAlよりなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有することが好ましい。この点、後述する実施の形態2で用いる水酸化ニッケル固溶体粉末についても同様である。

【0027】前記原料粉末において、水酸化コバルトの量は、水酸化ニッケル固溶体100重量部に対して0.5〜20重量部であることが好ましい。水酸化コバルト量が0.5重量部よりも少ないと、水酸化ニッケル固溶体粉末の表面が水酸化コバルトで十分に被覆されない。その結果、正極内に十分な導電ネットワークを形成することができない。一方、水酸化コバルト量が20重量部よりも多くなると、正極内の水酸化ニッケル量が減少し、正極のエネルギー密度が低下する。

【0028】(ii) 第1の工程

第1の工程では、まず、前記原料粉末にアルカリ水溶液を添加する。アルカリ水溶液の添加量は、その濃度に依存する。一般には、原料粉末100gあたり、5〜15mlが適量である。前記アルカリ水溶液は、1N以上の規定度を有し、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムよりなる群から選択された少なくとも1種を含有することが好ましい。このように高濃度のアルカリ水溶液を用いると、コバルトの酸化電位が低下し、コバルトが高次酸化状態にまで酸化され易い。

【0029】次いで、前記原料粉末を攪拌しながら酸素雰囲気中で加熱する。加熱によってもコバルトの酸化電位は低下する。なお、原料粉末を攪拌しながら酸素雰囲気中で加熱しつつアルカリ水溶液を少しずつ原料粉末に添加してもよい。水酸化コバルトの酸化反応では水が生成する。そこで、酸素と粉末との接触面積を確保するために、加熱と同時に粉末を乾燥させる。酸素と粉末との接触面積が小さすぎると、低次酸化状態の導電性に乏しいCo₃O₄が生成しやすい。

【0030】加熱および乾燥は、加熱空気、加熱壁面、マイクロ波などにより行えばよい。粉末を適度に乾燥させるには、少なくとも加熱空気の送風を行うことが好ましい。加熱および乾燥の温度は60〜130℃であるこ

とが好ましい。加熱温度が高すぎると、活物質が電気化学的に不活性になる。加熱時間は10〜60分がよい。この工程では、アルカリ水溶液の添加量、加熱および乾燥の温度、加熱時間などを制御することにより、水酸化ニッケル固溶体をほとんど酸化させることなく、コバルトの酸化数が3をこえるまで水酸化コバルトを酸化することができる。

【0031】(iii) 第2の工程

第2の工程では、まず、第1の工程で得られた粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させる。粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させると、均一な酸化状態のオキシ水酸化ニッケルを得ることができる。また、水を用いるよりも、アルカリ水溶液を用いた方が、酸化反応が円滑に進む。

【0032】前記アルカリ水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムよりなる群から選択された少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも水酸化リチウムを含むアルカリ水溶液を用いると、リチウムイオンが粉末の内部に侵入または粉末の表面に付着し、利用率の高い活物質が得られる。また、アルカリ水溶液の規定度は1N以上であることが好ましい。

【0033】次いで、分散液に酸化剤を混合し、主として水酸化ニッケル固溶体部分を酸化する。酸化反応は常温でも進行するが、30〜80℃において、円滑に進行する。前記酸化剤としては、NaClO、KClO、Na₂S₂O₈、K₂S₂O₈、(NH₄)₂S₂O₈、H₂O₂などが適している。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】酸化剤の投入量は、例えば12重量%の有効塩素量を有するNaClO水溶液を用いてニッケルの酸化数が2.1以上2.2未満のオキシ水酸化ニッケルを得る場合、原料粉末100gあたり30〜65mlが適量である。ニッケルの酸化数が2.1以上2.2未満の活物質は、単独で用いても、電池の放電リザーブを精度よく適正量にすることができる。

【0035】また、ニッケルの酸化数が2.2以上のオキシ水酸化ニッケルを得る場合、前記NaClO水溶液の投入量は、原料粉末100gあたり65〜400mlが適量である。ニッケルの酸化数が、2.2以上の活物質は、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末と併用すれば、電池の放電リザーブを精度よく適正量にすることができる。

【0036】従来の方法では、コバルトやニッケルの酸化数を制御することは困難であった。しかし、本発明によれば、第1の工程および第2の工程の各々において、適切な酸化条件を選択することが可能であるため、コバルトやニッケルの酸化数を任意に制御することができる。

【0037】実施の形態2

(i) 原料粉末

本実施の形態では、水酸化ニッケル固溶体粉末および水酸化コバルト粉末からなる混合物を原料粉末とする場合について説明する。前記粉末は、一般に市販されている。水酸化ニッケル固溶体粉末の平均粒径は、通常5～20 μ mであり、水酸化コバルト粉末の平均粒径は、通常0.2～3 μ mである。原料粉末において、水酸化コバルト粉末の量は、水酸化ニッケル固溶体粉末100重量部に対して0.5～20重量部が適量である。本実施の形態は、原料粉末が実施の形態1と異なる以外、実施

【0038】(ii) 第1の工程

本実施の形態の第1の工程では、水酸化ニッケル固溶体粉末の表面に水酸化コバルトが配され、付着するとともに、その水酸化コバルトが、オキシ水酸化コバルトに酸化される。従って、水酸化ニッケル固溶体粉末の表面にオキシ水酸化コバルトを高分散状態で付着させることができる。

【0039】(iii) 第2の工程

第2の工程については、実施の形態1と同様に行えばよい。

【0040】実施の形態3

(i) 原料粉末

本実施の形態では、表面に β 型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を原料粉末とする場合について説明する。前記原料粉末は、実施の形態1の原料粉末の水酸化コバルト部分を β 型水酸化コバルトに限定したものであり、一般に市販されている。この粉末も中和晶析法で得られる。ただし、中和晶析法で水酸化ニッケル固溶体粉末を分散させるために用いるアルカリ水溶液のpHは10～13である。

【0041】(ii) 第1の工程

第1の工程では、前記原料粉末を加熱空気を用いて80～160℃で加熱して酸化する。この工程では、 β 型水酸化コバルトが酸化されて、低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトになる。コバルトの酸化数は、加熱の温度や時間を選択することにより、任意に制御できるが、水酸化ニッケル固溶体部分は、酸化されない。加熱温度が80℃未満になると、酸化反応に要する時間が長くなり、160℃をこえると、水酸化コバルトの分解が起こり、 Co_3O_4 が生成する。また、例えば115～125℃で原料粉末を加熱する場合、加熱時間は1～3時間がよい。加熱時間が短すぎると、水酸化コバルトの酸化が十分に進行しない。

【0042】 β 型水酸化コバルトは、高濃度のアルカリ水溶液に溶解し易いが、低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトは、高濃度のアルカリ水溶液に溶解しにくい。また、 β 型水酸化コバルトは、急激に酸化反応がすすみやすく、それによって体積が変化しやすいが、低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトは、そのような不都合を有さ

ない。従って、第1の工程を行うことにより、第2の工程で高濃度かつ高温のアルカリ水溶液を用いて、コバルト化合物の付着状態をほとんど変化させずに酸化反応を速く進めることが可能になる。

【0043】(iii) 第2の工程

第2の工程では、第1の工程で得られた粉末を30～80℃の1N以上の規定度を有するアルカリ水溶液中に分散させ、酸化剤を混合して酸化することによって、表面に高次酸化状態のオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末を得る。前記アルカリ水溶液や前記酸化剤としては、実施の形態1の第2の工程と同様のものを用いることができる。

【0044】前記酸化剤の使用量は、実施の形態1の第2の工程と同様に任意に選択すればよい。例えば、表面にオキシ水酸化ニッケルの10重量%に相当する量の水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を原料粉末として用いる場合、コバルトの酸化数を3より大きくし、ニッケルの酸化数を2.1以上にするには、例えば12重量%の有効塩素量を有するNaClO水溶液を原料粉末100gあたり、65～400mlを使用することが好ましい。

【0045】実施の形態4

(i) 原料粉末

本実施の形態では、実施の形態3と同じ原料粉末を用いる。本実施の形態は、第1の工程における原料粉末の酸化方法が異なること以外、実施の形態3と同様である。

【0046】(ii) 第1の工程

第1の工程では、まず、原料粉末を水またはアルカリ水溶液中に分散させる。前記アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などを用いることができる。アルカリ水溶液のpHは10～13であることが好ましい。pHが13をこえると、アルカリ水溶液中に β 型水酸化コバルトが溶解してしまう。

【0047】次いで、粉末の分散液に酸化剤を混合すると、原料粉末の β 型水酸化コバルト部分が酸化されて低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトになる。前記酸化剤としては、実施の形態1の第2の工程と同様のものを用いることができる。酸化剤の投入量は、例えば12重量%の有効塩素量を有するNaClO水溶液を用いる場合、原料粉末100gあたり1～30mlが適量である。

【0048】(iii) 第2の工程

第2の工程については、実施の形態3と同様に行えばよい。

【0049】実施の形態5

(i) 原料粉末

本実施の形態では、表面に α 型水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を原料粉末とする場合について説明する。前記原料粉末は、実施の形態1の原料粉末

の水酸化コバルト部分を α 型水酸化コバルトに限定したものである。この粉末も中和晶析法で得られる。ただし、中和晶析法で水酸化ニッケル固溶体粉末を分散させるために用いるアルカリ水溶液のpHは8~10である。

【0050】 α 型水酸化コバルトは、その内部に水、アルカリ金属イオンなどを含んでいるため、結晶性が極めて低い。従って、アルカリ濃度の低い低温のアルカリ水溶液に原料粉末を分散させ、酸化剤と混合すると、 α 型水酸化コバルトは容易に酸化される。そして、高次酸化状態状態で結晶性の低い高導電性のオキシ水酸化コバルトが形成される。

【0051】(ii) 工程

原料粉末を分散させるために用いるアルカリ水溶液のpHは10以下でよく、反応温度は25~80℃でよい。本実施の形態は、1つの工程からなるが、これは α 型水酸化コバルトを用いると結晶構造の乱れた高次酸化状態の高導電性のコバルト化合物が高濃度のアルカリ水溶液を用いることなく一段階で生成するためである。したがって、本実施の形態は、製造コストの点では最も優れている。

【0052】前記アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などを用いることができる。また、前記酸化剤としては、実施の形態1の第2の工程と同様のものを用いることができる。酸化剤の投入量は、例えば12重量%の有効塩素量を有するNaClO水溶液を用いる場合、原料粉末100gあたり300~400mlが適量である。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0054】《実施例1》

(1) 活物質

活物質(a)

(i) 第1の工程

3重量%のマグネシウム元素を含んだ水酸化ニッケル固溶体粉末(平均粒径10 μ m)100重量部の表面に5重量部の水酸化コバルトが付着した原料粉末を準備した。前記粉末100gに18Nの水酸化ナトリウム水溶液を8ml添加し、100℃の加熱空気を送り込みながらマイクロ波を照射した。その間、粉末は攪拌し続けた。そして、粉末温度を100℃に維持し、湿度を制御しながら粉末を乾燥させた。得られた乾燥粉末を水洗および乾燥し、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末を得た。得られた粉末は約0.1S/cmの圧粉体導電率を示した。また、ヨウ素滴定により求めたコバルトの酸化数は3.19であった。

【0055】(ii) 第2の工程

50℃に加温した攪拌水中に、第1の工程で得られた粉末を投入し、さらに有効塩素量が約12重量%のNaClO水溶液を粉末100gあたり約50ml投入して、粉末の分散液を得た。その後、完全に酸化反応が収束するように、分散液を1時間攪拌し続けた。次いで、粉末を分離し、水洗および乾燥して、表面にオキシ水酸化コバルト(コバルトの酸化数3.19)を有するオキシ水酸化ニッケル(ニッケルの酸化数2.15)固溶体粉末、すなわち活物質(a)を得た。

10 【0056】活物質(b)

3重量%のマグネシウム元素を含んだ水酸化ニッケル固溶体粉末(平均粒径10 μ m)100重量部と、水酸化コバルト粉末(平均粒径1 μ m)5重量部とを混合し、得られた混合物100gに18Nの水酸化ナトリウム水溶液を8ml添加した。以降、活物質(a)の調製と同様の工程を行い、表面にオキシ水酸化コバルト(コバルトの酸化数3.19)を有するオキシ水酸化ニッケル(ニッケルの酸化数2.15)固溶体粉末、すなわち活物質(b)を得た。

20 【0057】活物質(c)

活物質(a)の原料粉末、すなわち水酸化ニッケル固溶体粉末100重量部の表面に5重量部の水酸化コバルトが付着した粉末を活物質(c)とした。

【0058】活物質(d)

活物質(c)100gを30重量%の水酸化ナトリウム水溶液1000mlおよび12重量%のNaClO水溶液50mlの混合水溶液に浸漬し、10分間攪拌し続けた。次いで、粉末を分離し、水洗および乾燥して、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末、すなわち活物質(d)を得た。

30 【0059】活物質(d')

12重量%のNaClO水溶液の使用量を50mlから1000mlに代えたこと以外、活物質(d)と同様の操作を行い、表面にオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケル固溶体粉末、すなわち活物質(d')を得た。

【0060】(2) 正極

正極(a)

活物質(a)100重量部に対して、酸化イットリウム0.5重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)0.1重量部および結着剤としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)0.2重量部を添加し、所定量の純水を加えてペーストを得た。そして、得られたペーストを三次元の細孔構造を有する発泡状金属シートに充填し、乾燥後、加圧成形し、正極(a)を得た。

【0061】正極(b)

活物質(a)の代わりに活物質(b)を用いたこと以外、正極(a)と同様の操作を行い、正極(b)を得た。

【0062】正極(c)

活物質(a)の代わりに活物質(c)を用いたこと以外、正極(a)と同様の操作を行い、正極(c)を得た。

【0063】正極(d)

75重量部の活物質(d)および25重量部の活物質(d')の混合物を用いたこと以外、正極(a)と同様の操作を行い、正極(d)を得た。

【0064】(3)電池

電池(a-1)

正極(a)と負極との間にセパレータを介在させて、前記3者を積層し、さらに捲回して、電極群(a)を得た。前記負極は、水素吸蔵合金、カーボンブラック、増粘剤および結着剤からなる所定のペーストを金属箔に塗着し、乾燥し、加圧成形して得た。また、前記セパレータは、親水性を付与したポリプロピレン製不織布である。電極群(a)の上下に正負の集電体を取り付けたあと、これを金属ケース内に挿入した。その際、負極集電体と金属ケース底部、正極集電体と安全弁を備えた封口板の所定の箇所とを電氣的に接続した。その後、電解液を注入し、封口して本発明の実施例の電池(a-1)を得た。この電池は4/5SCサイズのニッケル水素蓄電池であり、電池内の空間は約1.2mlである。用いた電解液は、7モル/リットルのKOH水溶液にリチウム1水和物を40g/リットルの割合で添加したアルカリ水溶液である。

【0065】電池(a-1)において、負極の理論容量 C_n^0 は、正極の理論容量 C_p^0 (水酸化ニッケル量(g)に水酸化ニッケルが1電子の交換を伴う反応をす

【0066】電池(a-2)

正極(a)の理論容量の1.65倍の理論容量を持つ負極を用いたこと以外、電池(a-1)と同様の操作を行い、電池(a-2)を得た。

【0067】電池(b-1)

正極(b)および正極(b)の理論容量の1.4倍の理論容量を持つ負極を用いたこと以外、電池(a-1)と同様の操作を行い、電池(b-1)を得た。

【0068】電池(b-2)

正極(b)の理論容量の1.65倍の理論容量を持つ負極を用いたこと以外、電池(b-1)と同様の操作を行い、電池(b-2)を得た。

【0069】電池(c-1)

正極(c)および正極(c)の理論容量の1.4倍の理論容量を持つ負極を用いたこと以外、電池(a-1)と同様の操作を行い、比較例の電池(c-1)を得た。

【0070】電池(c-2)

正極(c)の理論容量の1.65倍の理論容量を持つ負極を用いたこと以外、電池(c-1)と同様の操作を行

い、電池(c-2)を得た。

【0071】電池(d-1)

正極(d)および正極(d)の理論容量の1.4倍の理論容量を持つ負極を用いたこと以外、電池(a-1)と同様の操作を行い、電池(d-1)を得た。

【0072】電池(d-2)

正極(d)の理論容量の1.65倍の理論容量を持つ負極を用いたこと以外、電池(d-1)と同様の操作を行い、電池(c-2)を得た。

10 【0073】(4)電池の評価

(i)電池の前処理

得られた電池は、製造後24時間放置した。次いで電池を20℃で0.2Aの電流値で15時間充電し、その後20℃で1時間放置した。次いで、20℃で0.4Aの電流値で電池電圧が1Vになるまで電池を放電させた。この操作を2回繰り返した後、電池に45℃で1週間のエージングを施し、評価用電池とした。

【0074】(ii)電池容量

各評価用電池を20℃で0.2Aの電流値で15時間充電し、その後20℃で1時間放置した。次いで、20℃で0.4Aの電流値で電池電圧が1Vになるまで電池を放電させた。さらに、前記と同様に電池を充電し、10Aの電流値で電池を放電した。このときの放電時間から、放電電流値が0.4Aおよび10Aの場合の電池容量を算出した。また、放電電流値が10Aの場合の電池容量 C_{10A} を放電電流値が0.4Aの場合の電池容量 $C_{0.4A}$ で割って百分率値(%)を求めた。結果を表1に示す。

【0075】(iii)電池の内部圧力

30 放電状態の評価用電池の底部に穴を開け、その穴に圧力センサーを取り付けるとともに穴を密封した。そして、20℃で2.0Aの電流値で正極容量の1.2倍の電氣量を充電した。そして、この間の最大の圧力 P_{max} (kg/cm²)を求めた。結果を表1に示す。

【0076】(iv)放電リザーブの測定

40 満充電状態の電池のケース上部および底部を開放し、電解液を入れたビーカー中に浸漬した。さらにビーカー中に参照極である水銀電極(Hg/HgO)を入れ、参照極に対する正極および負極の電位が測定できるようにした。そして、0.4Aの電流値で、正極から水素が、次いで負極から酸素が発生するまで、電池を放電し続けた。

【0077】放電リザーブ(mAh)は、負極の電位が約-0.9Vから-0.6V(対Hg/HgO)になるまでの電氣量(負極容量 C_n)から、正極の電位が約0.5Vから-0.1V(対Hg/HgO)になるまでの電氣量(正極容量 C_p)を差引いて求めた。得られた放電リザーブ R_{dis} (mAh)は、正極容量 C_p (mAh)で割って百分率値(%:対正極容量)に変換した。結果を表1に示す。

【0078】(v) 容量維持率

単位時間あたりの温度上昇を検知する充電制御方式 ($\Delta T/\Delta t$) のもと、4.0Aの電流値で電池を充電し、1時間休止後、1.0Aの電流値で電池電圧が0.6Vになるまで電池を放電させるサイクルを20℃で繰り返し*

*た。そして、500回目の放電容量 C_{500} を初期の放電容量 C_{ini} で割って百分率値(%:対初期容量)を求めた。得られた結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

電池	$C_{0.4} \div C_{0.1}$	$C_{0.4A}$ (mAh)	$C_{10A} \div C_{0.4A}$ $\times 100(\%)$	P_{max} (Kg/cm ²)	$R_{dis} \div C_p$ $\times 100(\%)$	$C_{500} \div C_{ini}$ $\times 100(\%)$
a-1	1.40	2300	97.3	6.0	5	95
a-2	1.65	2000	97.4	2.5	5	99
b-1	1.40	2280	97.0	6.2	5	94
b-2	1.65	1980	96.7	2.6	5	98
c-1	1.40	2300	97.5	19.0	25	62
c-2	1.65	2000	97.3	6.5	25	95
d-1	1.40	2185	97.4	3.5	-5	79
d-2	1.65	1900	98.1	1.8	-5	88

【0080】表1からわかるように、電池(a-1)は、電池(c-2)より負極容量が削減されているにもかかわらず、放電特性や容量維持率が優れ、高容量な電池である。本発明によれば、放電リザーブが削減されても放電特性が劣化せず、適量の充電リザーブを保持した電池が得られることを示している。

【0081】なお、電池(d-1)および(d-2)は適量の放電リザーブを有さないため、電池容量が低く、容量維持率も低くなっている。表1より、本発明によれば、負極の放電リザーブを真に適正化できることがわかる。また、本発明によれば、従来の放電特性を損なうことなく、電池の高容量化を実現できることがわかる。

【0082】《実施例2》水酸化ニッケル固溶体粉末に含まれる元素について検討を行った。すなわち、Mgが含まれている水酸化ニッケル固溶体を用いる代わりにCo、Zn、Cd、Ca、Sr、Mn、Al、CoとZ

※n、またはCoとMgが含まれている水酸化ニッケル固溶体を用いた。例えばAlの場合、3重量%のアルミニウム元素を含んだ水酸化ニッケル固溶体粉末(平均粒径10 μ m)100重量部の表面に5重量部の水酸化コバルトが付着した原料粉末を用いて、表面にオキシ水酸化コバルトを有するオキシ水酸化ニッケルを得た。それ以外は、実施例の電池(a-1)の場合と同様の手順で電池を作製し、その放電容量 $C_{0.4}$ と容量維持率($C_{500} \div C_{ini} \times 100$)を電池(a-1)と同様に測定した。得られた結果を表2に示す。比較のために、活物質(a)の代わりに水酸化ニッケル粉末を用いて電池(a-1)の場合と同様の手順で作製した電池の結果も表2に示す。

【0083】

【表2】

固溶元素	固溶元素の含有量 (重量%)	$C_{0.4}$ (mAh)	$C_{500} \div C_{ini}$ $\times 100(\%)$
なし	0	2300	57
Mg	3	2300	95
Co	3	2325	93
Zn	3	2300	94
Cd	3	2300	95
Ca	3	2300	94
Sr	3	2300	94
Mn	3	2350	92
Al	3	2300	92
Co+Zn	1 (Co) + 2 (Zn)	2325	97
Co+Mg	1 (Co) + 2 (Mg)	2325	98

【0084】表2は、いずれの固溶体を用いても高容量かつ長寿命な電池が得られることを示している。

【0085】《実施例3》水酸化ニッケル固溶体粉末に対する水酸化コバルトの重量比率の検討を行った。水酸化ニッケル固溶体粉末と、水酸化コバルト粉末との混合割合を代えたこと以外、活物質(b)の場合と同様の操作を行って種々の活物質を調製し、それらを用いて電池(b-1)と同様の電池を作製した。そして、その放電電流値が0.4Aの場合の電池容量 $C_{0.4}$ を電池(b-1)と同様に測定した。水酸化ニッケル固溶体に対する★50

★水酸化コバルトの重量比率と電池容量との関係を図1に示す。図1は、水酸化ニッケル固溶体粉末に対する水酸化コバルトの重量比率が0.005~0.2の領域において、安定した電池容量が得られることを示している。

【0086】《実施例4》工程1で使用するアルカリ水溶液の濃度を代えたこと以外、活物質(a)の場合と同様の操作を行って種々の活物質を調製し、それらを用いて電池(a-2)と同様の電池を作製した。そして、その放電電流値が0.4Aの場合の電池容量 $C_{0.4}$ を電池(a-2)の場合と同様に測定した。測定は、NaOH

水溶液を用いた場合およびKOH水溶液を用いた場合について行った。アルカリ水溶液の濃度と電池容量との関係を図2に示す。図2は、高容量の電池を得るには、第1の工程において1N以上のアルカリ水溶液を用いることが好ましいことを示している。

【0087】《実施例5》第1の工程における加熱および乾燥の温度を変えたこと以外、活物質(a)の場合と同様の操作を行って種々の活物質を調製し、それらを用いて電池(a-2)と同様の電池を作製した。そして、その放電電流値が0.4Aの場合の電池容量 $C_{0.4}$ を電池(a-2)の場合と同様に測定した。加熱および乾燥の温度と電池容量との関係を図3に示す。図3は、加熱および乾燥の好適な温度範囲が60~130℃であること*

分散媒の種類	$C_{0.4}$ (mAh)	$C_{500} \div C_{ini} \times 100(\%)$
純水	2000	99
2NのKOH水溶液	2000	99
2NのNaOH水溶液	2000	99
2NのLiOH水溶液	2050	100
(1N分のNaOH+ 1N分のLiOH)含有水溶液	2025	100

【0090】表3は、いずれの分散媒を用いても、高容量で長寿命の電池が得られることを示している。

【0091】《実施例7》

(1) 活物質

活物質(e)

(i) 第1の工程

3重量%のマグネシウム元素を含んだ水酸化ニッケルの固溶体粉末(平均粒径10 μ m)100重量部の表面に5重量部の β 型水酸化コバルトが付着した原料粉末を準備した。この粉末を120℃の加熱空気中で3時間加熱した。その結果、桃色を呈していた水酸化コバルトが茶褐色に変色した。この現象は、低次酸化状態のオキシ水酸化コバルトが生成していることを示している。

【0092】(ii) 第2の工程

第1の工程で得られた粉末100gを10Nの水酸化ナトリウム水溶液に投入し、得られた分散液を50℃に加熱した。次いで、分散液に有効塩素量が12重量%のNaClO水溶液を400ml滴下した。その後、完全に酸化反応が収束するように、分散液を1時間攪拌し続けた。次いで、粉末を分離し、水洗および乾燥して、表面にオキシ水酸化コバルト(コバルトの酸化数3.12)を有するオキシ水酸化ニッケル(ニッケルの酸化数2.98)固溶体粉末、すなわち活物質(e)を得た。

【0093】反応中、アルカリ水溶液の上澄は無色であり、反応後も槽内壁における汚れやアルカリ水溶液中における微粒子の浮遊は見られなかった。このことは、コバルトのアルカリ水溶液中への溶出がほとんど起こっていないことを示している。

【0094】活物質(f)

(i) 第1の工程

*とを示している。

【0088】《実施例6》工程2における分散媒を変えたこと以外、活物質(a)の場合と同様の操作を行って種々の活物質を調製し、それらを用いて電池(a-2)と同様の電池を作製した。そして、その放電電流値が0.4Aの場合の電池容量 $C_{0.4}$ および容量維持率($C_{500} \div C_{ini} \times 100$)を電池(a-2)の場合と同様に測定した。測定は、分散媒が純水、2NのKOH水溶液、2NのNaOH水溶液、2NのLiOH水溶液および1N分のNaOHと1N分のLiOHとを含んだ水溶液の場合について行った。結果を表3に示す。

【0089】

【表3】

※3重量%のマグネシウム元素を含んだ水酸化ニッケル固溶体粉末(平均粒径10 μ m)を準備した。この粉末をpH12の水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、得られた分散液に攪拌しながら硫酸コバルト水溶液(酸性原液)、硫酸アンモニウム水溶液(錯化剤)およびヒドランジン水溶液(還元剤、酸化防止剤)を滴下し、 β 型水酸化コバルトを水酸化ニッケル固溶体粉末の表面に析出させた。この間、分散液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、そのpHを12に維持した。このとき水酸化ニッケル固溶体粉末の表面に析出した β 型水酸化コバルトの量は、水酸化ニッケル固溶体100重量部に対し、5重量部であった。次いで、分散液中に、水酸化コバルトが茶褐色に変色するまで有効塩素量が12重量%のNaClO水溶液を投入した。

【0095】(ii) 第2の工程

第1の工程の後、分散液の分散媒が10Nの水酸化ナトリウム水溶液となるように固体の水酸化ナトリウムを投入した。次いで、分散液の温度を50℃に調節し、粉末100gあたり有効塩素量が12重量%のNaClO水溶液を400ml滴下した。その後、完全に酸化反応が収束するように、分散液を1時間攪拌し続けた。次いで、粉末を分離し、水洗および乾燥して、表面にオキシ水酸化コバルト(コバルトの酸化数3.13)を有するオキシ水酸化ニッケル(ニッケルの酸化数2.99)固溶体粉末、すなわち活物質(f)を得た。反応中、アルカリ水溶液の上澄は無色であり、反応後も槽内壁における汚れやアルカリ水溶液中における微粒子の浮遊は見られなかった。

【0096】活物質(g)

※50 3重量%のマグネシウム元素を含んだ水酸化ニッケル固

溶体粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を準備した。この粉末を $\text{pH}8.5$ の水酸化ナトリウム溶液中に投入し、得られた分散液に攪拌しながら硫酸コバルト水溶液、硫酸アンモニウム水溶液およびヒドラジン水溶液を滴下し、低 pH 領域で生成する α 型水酸化コバルトを水酸化ニッケル固溶体粉末の表面に析出させた。この間、分散液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、その pH を 8.5 に維持した。このとき水酸化ニッケル固溶体粉末の表面に析出した α 型水酸化コバルトの量は、水酸化ニッケル固溶体 100 重量部に対し、 5 重量部であった。

【0097】次いで、分散液中に、有効塩素量が 12 重量%の NaClO 水溶液を 300ml 投入した。その後、完全に酸化反応が収束するように、前記分散液を 1 時間攪拌し続けた。次いで、粉末を分離し、水洗および乾燥して、表面にオキシ水酸化コバルト（コバルトの酸化数 3.11 ）を有するオキシ水酸化ニッケル（ニッケルの酸化数 2.97 ）固溶体粉末、すなわち活物質（ g ）を得た。以上、得られた実施例の活物質（ e ）～（ g ）は、いずれも約 $0.1\text{S}/\text{cm}$ の圧粉体導電率を示した。また、各活物質を酢酸水溶液で加熱した後の不溶物の化学分析およびX線回折分析の結果、各活物質中にはコバルトの酸化数が 3 をこえる結晶性の低いオキシ水酸化コバルトが存在することが確認された。

【0098】活物質（ h ）
 3 重量%のマグネシウム元素を含んだ水酸化ニッケル固溶体粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ） 100 重量部の表面に 5 重量部の水酸化コバルトが付着した原料粉末を準備した。前記粉末 100g に攪拌しながら 18N の水酸化ナトリウム水溶液を 8ml 添加し、得られた混合物に、 100°C の加熱空気を送り込みながらマイクロ波を照射した。そして粉末温度を 100°C に維持し、湿度を制御しながら粉末を乾燥させた。次いで、得られた乾燥粉末を水洗および乾燥し、表面にオキシ水酸化コバルトを有する水酸化ニッケル固溶体粉末、すなわち活物質（ h ）を得た。得られた粉末（ h ）は約 $0.1\text{S}/\text{cm}$ の圧粉体導電率を示した。ヨウ素滴定により求めたコバルトの酸*

*化数は 3.19 であった。

【0099】（2）正極

正極（ e ）

85 重量部の活物質（ h ）および 15 重量部の活物質（ e ）の混合物 100 重量部に対し、酸化イッテルビウムを 0.5 重量部、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース（ CMC ）を 0.1 重量部および結着剤であるポリテトラフルオロエチレン（ PTFE ）を 0.2 重量部添加し、純水を加えてペーストを得た。得られたペーストを 3 次元の細孔構造を有する発泡状金属シートに充填し、乾燥し、加圧して正極（ e ）を得た。

【0100】正極（ f ）

活物質（ e ）の代わりに活物質（ f ）を用いたこと以外は、正極（ e ）と同様にして正極（ f ）を得た。

【0101】正極（ g ）

活物質（ e ）の代わりに活物質（ g ）を用いたこと以外は、正極（ e ）と同様にして正極（ g ）を得た。

【0102】（3）電池

電池（ e ）

20 正極（ a ）の代わりに正極（ e ）を用い、電解液として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化リチウムをそれぞれ 4 モル／リットル、 3 モル／リットルおよび 1 モル／リットルの濃度で含有するアルカリ水溶液を用いたこと以外、電池（ $a-1$ ）と同様にして、電池（ e ）を得た。電池（ e ）において、負極の理論容量 C_n は、正極の理論容量 C_p の 1.4 倍である。

【0103】電池（ f ）

正極（ e ）の代わりに正極（ f ）を用いたこと以外は、電池（ e ）と同様にして電池（ f ）を得た。

30 【0104】電池（ g ）

正極（ e ）の代わりに正極（ g ）を用いたこと以外は、電池（ e ）と同様にして電池（ g ）を得た。得られた電池は実施例1と同様にして評価した。結果を表4に示す。

【0105】

【表4】

電池	$C^o \div C^p$	$C_{0.44}$ (mAh)	$C_{10A} \div C_{0.44}$ $\times 100(\%)$	P_{max} (Kg/cm ²)	$R_{45} \div C_p$ $\times 100(\%)$	$C_{500} \div C_{int}$ $\times 100(\%)$
電池 e	1.40	2300	97.3	6.0	5	99
電池 f	1.40	2300	97.4	6.0	5	99
電池 g	1.40	2295	97.1	6.2	5	98

【0106】表4から、電池（ e ）～（ g ）は優れた容量維持率を有していることがわかる。このことは、電池（ e ）～（ g ）が適量の放電リザーブと適量の充電リザーブを有していることによる。表4より、本発明によれば、負極の放電リザーブを真に適正化できることがわかる。また、本発明によれば、従来の放電特性を損なうことなく、電池の高容量化を実現できることがわかる。

【0107】《実施例8》第1の工程において、加熱空気の温度を代えたこと以外、活物質（ e ）と同様にして※50

※種々の活物質を製造し、これらを用いて電池（ e ）と同様の電池を製造し、同様に評価した。活物質を製造する際の加熱空気の温度（ T ）と、第1の工程で得られた粉末を第2の工程でアルカリ水溶液中に投入したときのアルカリ水溶液の色およびコバルト化合物の浮遊の有無、ならびに電池容量との関係を表5に示す。

【0108】

【表5】

2 1

2 2

T (°C)	アルカリ水溶液の色	微粒子コバルト化合物の浮遊	C _{0.44} (mAh)
60	濃青色	あり	2300
80	無色	なし	2300
100	無色	なし	2300
120	無色	なし	2305
130	無色	なし	2300
140	無色	なし	2300
160	無色	なし	2295
170	無色	なし	1940

【0109】表5に示すように、60℃の加熱空気で酸化した粉末を高温かつ高濃度のアルカリ水溶液中に投入した場合、水溶液が濃青色に変化しており、コバルトの溶出が伺える。一方、170℃では、電池容量が低くなっている。これは、加熱空気による酸化によって生成したコバルト化合物が、後の処理で高導電性の化合物に改質されなかったためと考えられる。以上のことから、加熱空気の好適な温度範囲は80～160℃であると言える。

【0110】《実施例9》アルカリ水溶液の濃度を代えたこと以外、活物質(e)と同様にして種々の活物質を製造し、これらを用いて電池(e)と同様の電池を製造し、同様に評価した。また、5N分の水酸化ナトリウムと1N分の水酸化リチウムを含有するアルカリ水溶液を用いたこと以外、活物質(e)と同様にして活物質を製造し、これを用いて電池(e)と同様の電池を製造し、同様に評価した。電池容量とアルカリ水溶液の濃度との関係を図4に示す。図4は、水酸化ナトリウム水溶液の規定度は1N以上が好ましいことを示している。また、水酸化リチウムを含有するアルカリ水溶液を用いた場合、高い電池容量が得られることがわかる。

【0111】

*【発明の効果】本発明によれば、原料粉末の水酸化コバルト部分および水酸化ニッケル部分を任意の酸化状態に酸化し得る。また、製造工程において、原料粉末中のコバルト量の変動することがない。従って、本発明の方法で製造した正極活物質を用いれば、アルカリ蓄電池において、負極の放電リザーブ量を真に適正化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における第1の工程で使用する原料粉末の水酸化コバルト部分の水酸化ニッケル固溶体部分に対する重量比率と、得られた活物質を用いた電池容量との関係を示す図である。

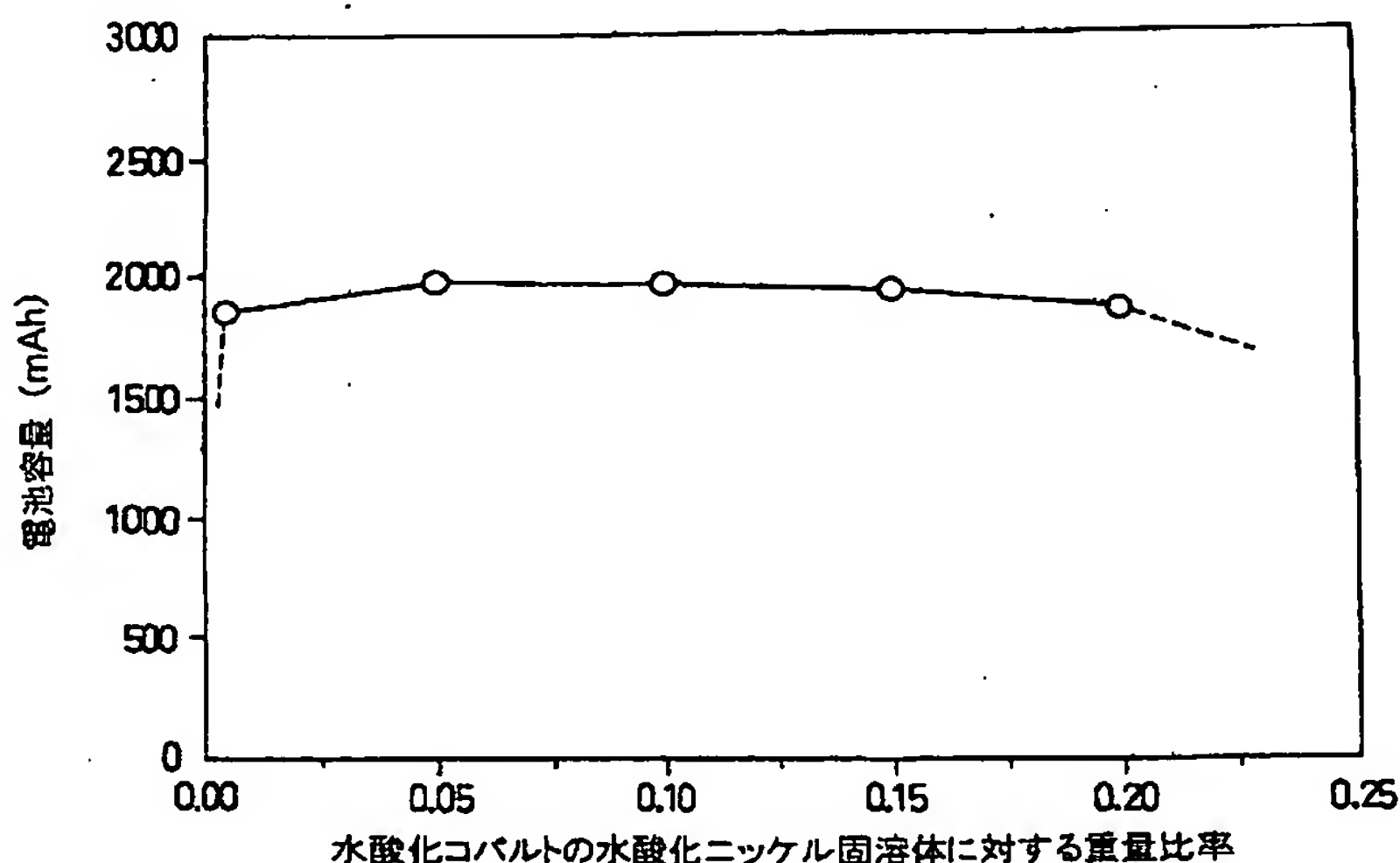
【図2】本発明の実施の形態1における第1の工程で使用するアルカリ水溶液の濃度と得られた活物質を用いた電池容量との関係を示す図である。

【図3】本発明の実施の形態1における第1の工程で原料粉末を酸素存在下で加熱および乾燥する温度と得られた活物質を用いた電池容量との関係を示す図である。

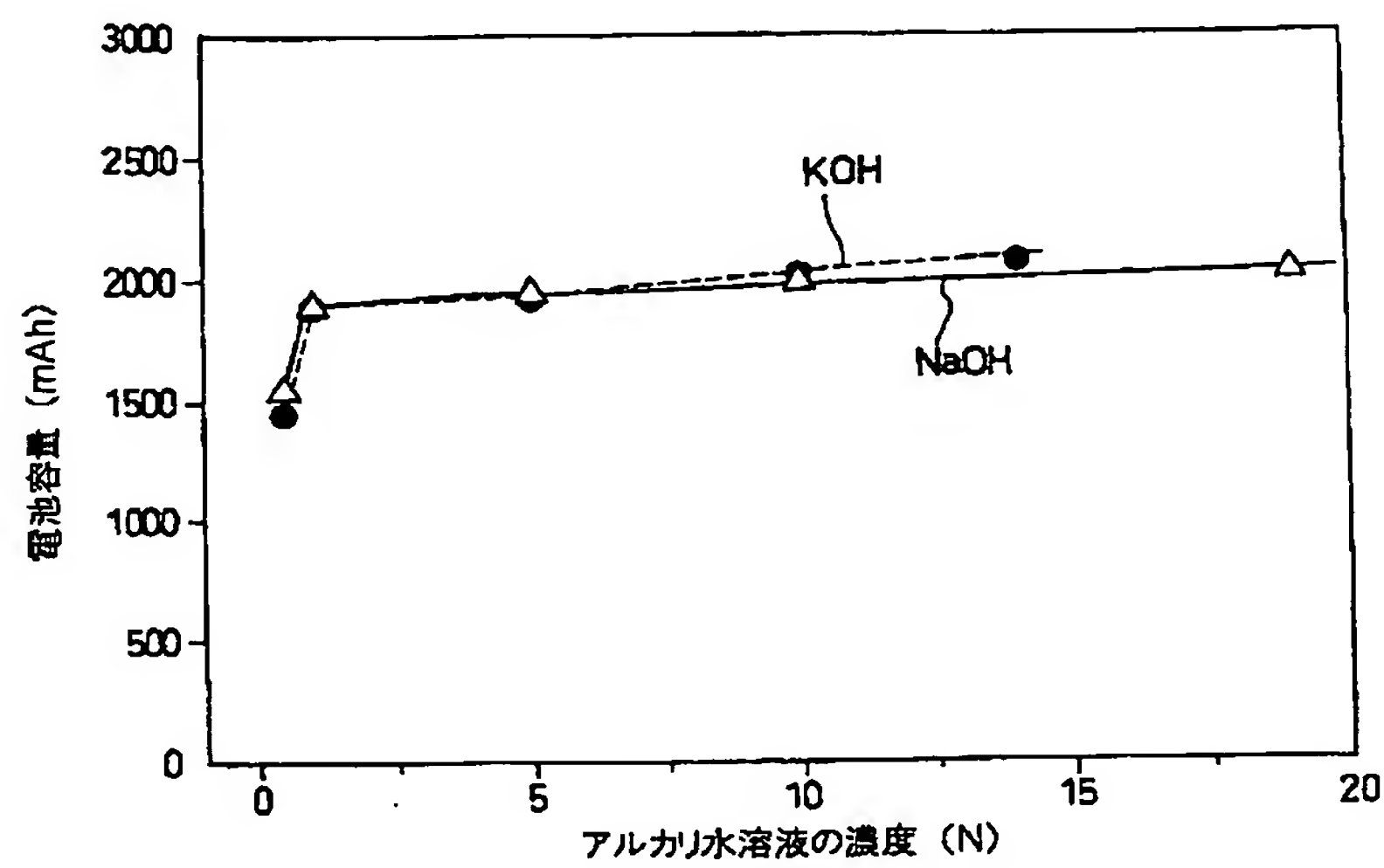
【図4】本発明の実施の形態3における第2の工程で用いた水酸化ナトリウム水溶液の濃度と電池容量との関係を示す図である。

* 30

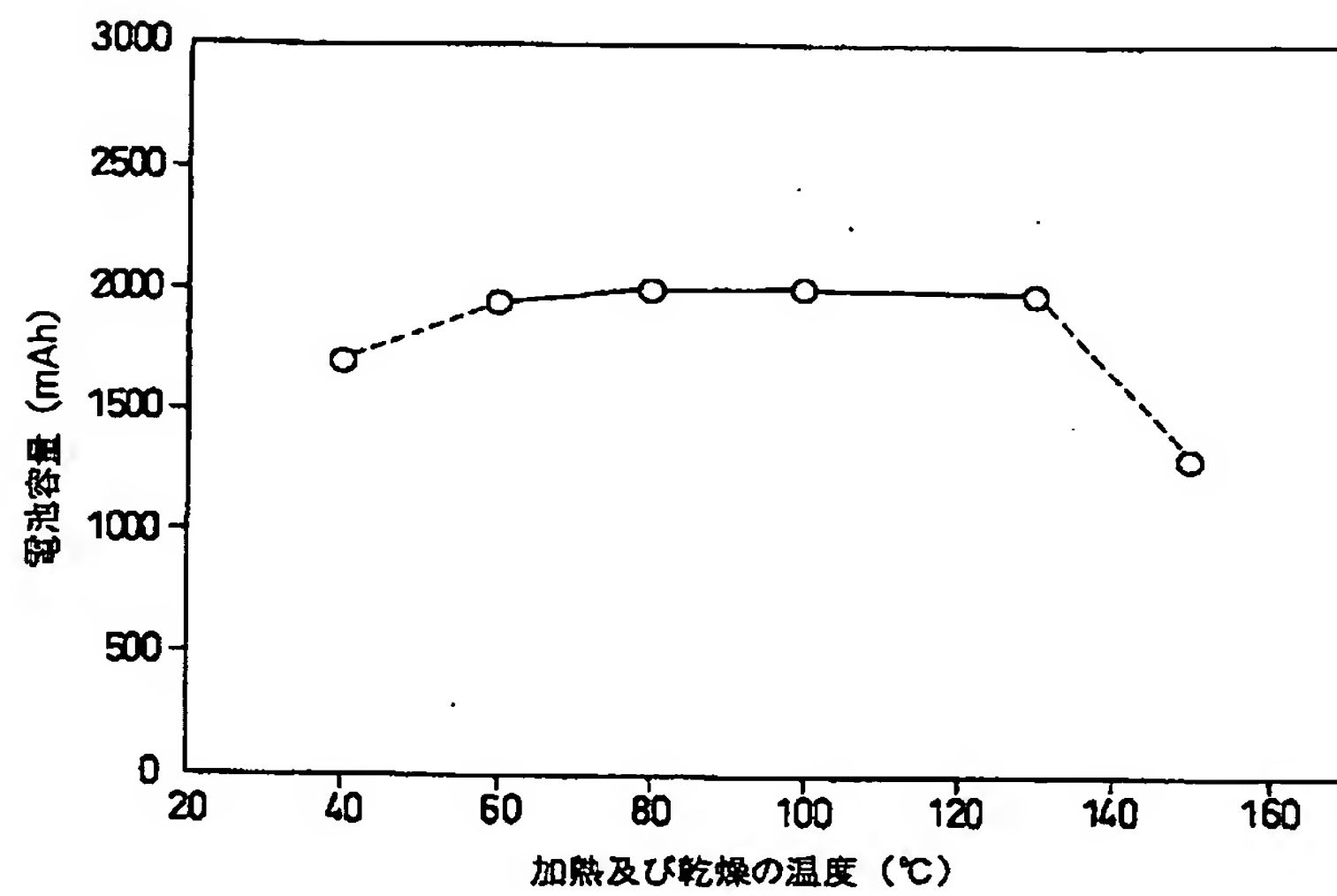
【図1】



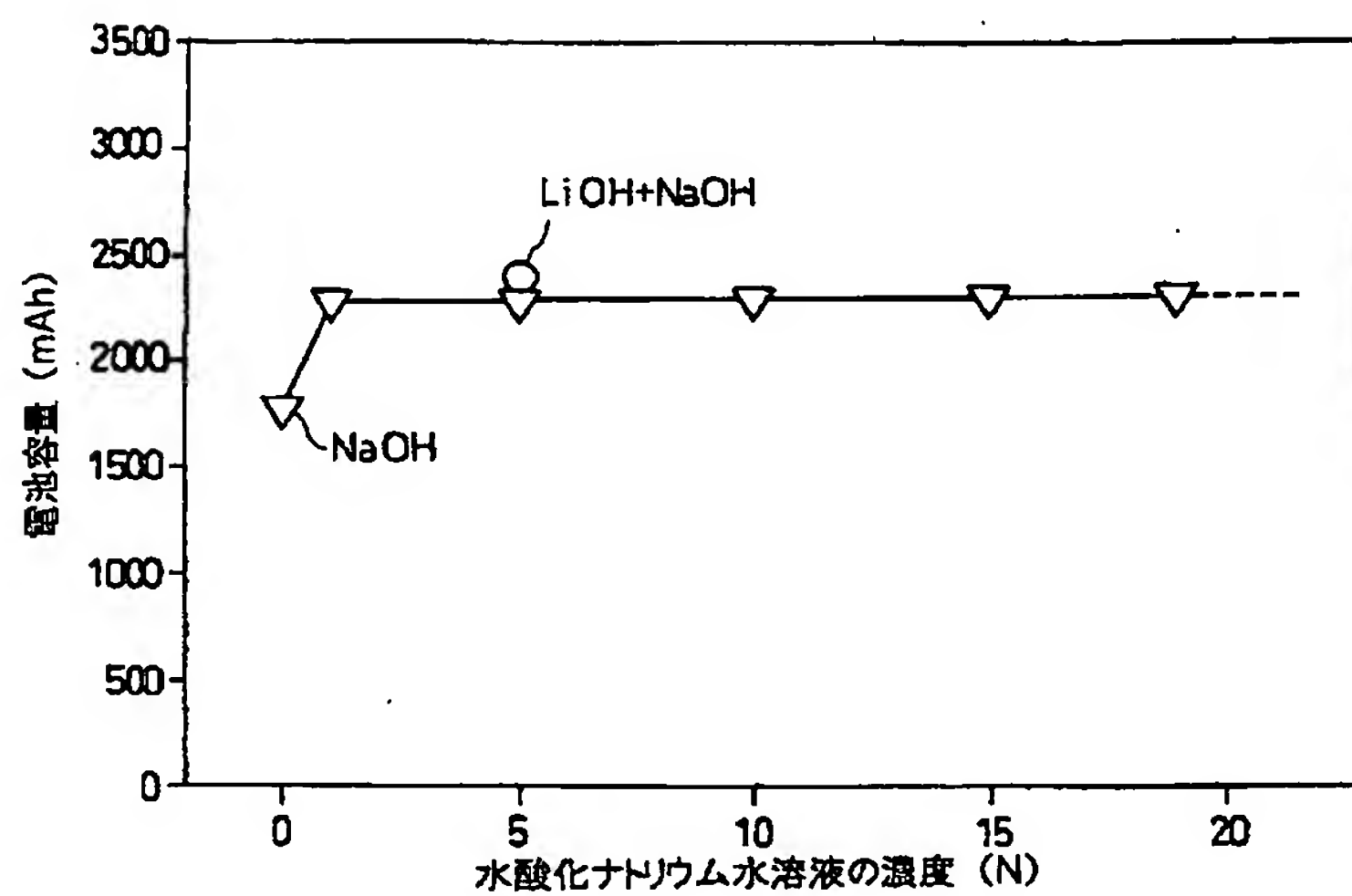
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 暖水 慶孝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 湯浅 浩次
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA08 BA14 CA03 CB16 DA02
FA17 FA18 GA02 GA13 GA14
GA27 HA00 HA10 HA14